

067767



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <b>D01F 2/00, D01D 10/06</b></p>	<b>A1</b>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/18991</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. April 2000 (06.04.00)</p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT99/00229</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 28. September 1999 (28.09.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: A 1614/98      29. September 1998 (29.09.98)    AT</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): LENZING AKTIENGESELLSCHAFT [AT/AT]; Werkstrasse 2, A-4860 Lenzing (AT).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FEILMAIR, Wilhelm [AT/AT]; Lacherwiese 30, A-4863 Seewalchen (AT). FIRGO, Heinrich [AT/AT]; Billrothstrasse 4, A-4840 Vöcklabruck (AT). MÄNNER, Johann [AT/AT]; Bach 97, A-4852 Weyregg (AT).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RL, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT99/00229</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 28. September 1999 (28.09.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: A 1614/98      29. September 1998 (29.09.98)    AT</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): LENZING AKTIENGESELLSCHAFT [AT/AT]; Werkstrasse 2, A-4860 Lenzing (AT).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FEILMAIR, Wilhelm [AT/AT]; Lacherwiese 30, A-4863 Seewalchen (AT). FIRGO, Heinrich [AT/AT]; Billrothstrasse 4, A-4840 Vöcklabruck (AT). MÄNNER, Johann [AT/AT]; Bach 97, A-4852 Weyregg (AT).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RL, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT99/00229</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 28. September 1999 (28.09.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: A 1614/98      29. September 1998 (29.09.98)    AT</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): LENZING AKTIENGESELLSCHAFT [AT/AT]; Werkstrasse 2, A-4860 Lenzing (AT).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FEILMAIR, Wilhelm [AT/AT]; Lacherwiese 30, A-4863 Seewalchen (AT). FIRGO, Heinrich [AT/AT]; Billrothstrasse 4, A-4840 Vöcklabruck (AT). MÄNNER, Johann [AT/AT]; Bach 97, A-4852 Weyregg (AT).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RL, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p>			
<p>(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CELLULOSIC FIBERS</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG CELLULOSISCHER FASERN</p> <div style="text-align: center; margin: 20px 0;"> </div>				
<p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a method for producing cellulosic fibers from solutions of the cellulose in an aqueous tertiary amine oxide. The extruded fibers are guided through a spinning bath and are then cut. The cut fibers are guided through several interconnected washing baths in the form of a fleece and dried. Fresh washing liquid is supplied to the last washing bath and guided up to the first washing bath in counterflow to the direction of transport of the non-woven fleece. The inventive process is characterized in that the pH of each of the washing baths is kept above 8.5.</p>				

#### (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern aus Lösungen der Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid, wobei die extrudierten Fasern über ein Fällbad geführt und geschnitten werden, und die geschnittenen Fasern in Form eines Vlieses über mehrere Waschbäder geführt und anschließend getrocknet werden, welche Waschbäder miteinander in Verbindung stehen und wobei frische Waschflüssigkeit im letzten Waschbad aufgegeben wird und im Gegenstrom zur Transportrichtung des Faservlieses bis zum ersten Waschbad geführt wird. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert jedes der Waschbäder auf höher als 8,5 gehalten wird.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern aus Lösungen der  
5 Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid.

In den letzten Jahrzehnten wurden bedingt durch die Umweltproblematik des bekannten  
Viskoseverfahrens zur Herstellung cellulosischer Fasern intensive Anstrengungen  
unternommen, alternative, umweltfreundlichere Verfahren zur Verfügung zu stellen. Als eine  
10 besonders interessante Möglichkeit hat sich dabei in den letzten Jahren herauskristallisiert,  
Cellulose ohne Ausbildung eines Derivates in einem organischen Lösungsmittel aufzulösen  
und aus dieser Lösung Formkörper zu extrudieren. Fasern, welche aus solchen Lösungen  
erspinnen werden, erhielten von der BISFA (The International Bureau for the Standardization  
of man made fibers) den Gattungsnamen Lyocell zugeteilt, wobei unter einem organischen  
15 Lösungsmittel ein Gemisch aus einer organischen Chemikalie und Wasser verstanden wird.  
Weiters sind solche Fasern auch unter dem Begriff „lösungsmittelgespinnene Fasern“  
bekannt.

Es hat sich herausgestellt, daß sich als organisches Lösungsmittel insbesondere ein Gemisch  
20 aus einem tertiären Aminoxid und Wasser hervorragend zur Herstellung von Lyocell-Fasern  
bzw. anderen Formkörpern eignet. Als Aminoxid wird dabei vorwiegend N-Methyl-  
morpholin-N-oxid (NMMO) verwendet. Andere geeignete Aminoxide sind in der  
EP-A 0 553 070 geoffenbart. Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper aus einer  
Lösung der Cellulose in einem Gemisch aus NMMO und Wasser sind z.B. in der US-PS  
25 4,246,221 oder in der PCT-WO 93/19230 geoffenbart. Dabei wird die Celluloselösung aus  
einer Spinn Düse extrudiert, in einem Luftspalt verstreckt und aus der Lösung in einem  
wässrigen Fällbad ausgefällt. Dieses Verfahren wird im folgenden als „Aminoxidverfahren“  
oder „Lyocellverfahren“ bezeichnet, wobei mit der Abkürzung „NMMO“ im folgenden  
sämtliche tertiäre Aminoxide gemeint sind, die Cellulose lösen können. Nach dem  
30 Aminoxidverfahren hergestellte Fasern zeichnen sich durch eine hohe Faserfestigkeit im  
konditionierten sowie im nassen Zustand, einen hohen Naßmodul und eine hohe  
Schlingenfestigkeit aus.

Aus der PCT-WO 97/14829 ist bekannt, daß die frisch ersponnenen Lyocellfasern nach dem Verlassen des Fällbades geschnitten und in Form eines Vlieses aus unregelmäßig orientierten Fasern gewaschen werden.

5 Die PCT-WO 92/14871 beschreibt ein Verfahren zur Wäsche von nach dem Aminoxidverfahren hergestellten Fasern. Dabei werden die noch nicht geschnittenen kontinuierlichen Fasern in Form eines Faserkabels durch mehrere Waschbäder geführt. Das Schneiden der Fasern zu Stapelfasern erfolgt erst in einer späteren Verfahrensstufe.

10 In der PCT-WO 92/14871 wird betont, daß der pH-Wert der Waschbäder unterhalb von 8,5 liegen muß, da sonst die resultierenden Fasern eine verstärkte Neigung zur Fibrillation aufweisen.

Die PCT-WO 92/14871 weist in diesem Zusammenhang darauf hin, daß es aus dem  
15 Viskoseverfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern bekannt ist, daß eine der Waschstufen als Bleichstufe ausgebildet ist, in welcher ein alkalischer pH-Wert vorherrscht. Es ist jedoch im Aminoxidverfahren bekannt, daß sämtliche Waschflüssigkeiten zur Rückgewinnung von NMMO im Kreislauf geführt werden. Es ist in diesem Zusammenhang auch aus der PCT-WO 92/14871 bekannt, daß die Waschbäder miteinander in Verbindung stehen und  
20 frische Waschflüssigkeit im letzten Waschbad aufgegeben und im Gegenstrom zur Transportrichtung des Faserkabels bis zum ersten Waschbad geführt wird. Da der Eintrag zusätzlicher Chemikalien in größeren Mengen in diesen Kreislauf unerwünscht ist, kann im Aminoxidverfahren keine Bleichstufe in den Kreislauf der Waschflüssigkeit implementiert werden. Es ist lediglich möglich, ein Bleichebad unabhängig von den miteinander in  
25 Verbindung stehenden Waschbädern vorzusehen. Wenn somit im folgenden von „Waschbädern“ die Rede ist, so ist damit ein solches unabhängiges Bleichebad nicht gemeint.

Ein weiteres Problem der Wäsche der nach dem Aminoxidverfahren hergestellten Fasern ist, daß anhaftendes NMMO zur Gänze von der Faser entfernt werden muß.

30

Die vorliegende Erfindung stellt sich zur Aufgabe, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei welchem mit möglichst geringem Aufwand das NMMO aus der Faser ausgewaschen werden kann.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern aus Lösungen der Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid gelöst, wobei die extrudierten Fasern über ein Fällbad geführt und geschnitten werden und die geschnittenen Fasern in Form eines Vlieses über mehrere Waschbäder geführt und anschließend getrocknet werden, welche Waschbäder miteinander in Verbindung stehen und wobei frische Waschflüssigkeit im letzten Waschbad aufgegeben wird und im Gegenstrom zur Transportrichtung des Faservlieses bis zum ersten Waschbad geführt wird, und welches Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß der pH-Wert jedes der Waschbäder auf höher als 8,5 gehalten wird. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung wird im weiteren ein pH-Wert von mehr als 8,5 als „alkalischer pH-Wert“ bezeichnet.

Die Erfindung bezieht sich dabei auf sogenannte „Waschstrecken“ aus mehreren miteinander in Verbindung stehenden Waschbädern. Erfindungsgemäß muß der pH-Wert der Waschflüssigkeit jedes der miteinander in Verbindung stehenden Waschbäder höher als 8,5 gehalten werden. Bäder, die nicht mit den Waschbädern in Verbindung stehen und daher nicht mit der gleichen Waschflüssigkeit gespeist werden, wie z.B. separate Behandlungs- oder Bleichebäder, sind von der vorliegenden Erfindung nicht umfaßt.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß ein alkalischer pH-Wert der Waschbäder im Falle einer Wäsche von frisch gesponnenen und geschnittenen Lyocell-Fasern in Vliesform im Unterschied zu einer Wäsche von kontinuierlichen Fasern in Kabelform bewirkt, daß das NMMO in weniger Waschstufen zur Gänze aus der Faser entfernt werden kann. Damit kann der Bedarf an Waschwasser und Installationen deutlich verringert werden, was sich auf die Kosten des Verfahrens günstig auswirkt.

Weiters zeigt sich im Unterschied zu einer Wäsche der Fasern in Kabelform, daß ein alkalischer pH-Wert des bzw. der Waschbäder keinen negativen Einfluß auf die Fibrillationstendenz der resultierenden Fasern hat.

Eine vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der Waschbäder zwischen 9 und 11 gehalten wird. Weiters bevorzugt wird der pH-Wert der Waschbäder zwischen 10 und 11 gehalten.

Es zeigt sich, daß beim Auswaschen des NMMO aus den Fasern in den ersten Waschbädern die größte Menge an NMMO aus den Fasern entfernt wird. In den nachfolgenden Waschbädern sind nur mehr geringere Mengen an NMMO in den Fasern vorhanden, welche  
5 sich jedoch schwerer auswaschen lassen. Ein alkalischer pH-Wert der Waschflüssigkeit bewirkt insbesondere in diesen nachfolgenden Bädern eine Erhöhung der Rate, in welcher NMMO ausgewaschen wird.

In vorteilhafter Weise kann die Einstellung des pH-Wertes in den Waschbädern durch die  
10 Zugabe von basisch puffernden Substanzen erfolgen. Dabei ist insbesondere die Zugabe von Natronlauge bevorzugt. Die dabei notwendige Menge an Natronlauge, welche von Prozeßparametern wie z.B. dem pH-Wert des Vlieses bzw. der Feuchtigkeit im Vlies abhängt, läßt sich für den Fachmann anhand der jeweiligen Gegebenheiten einfach ermitteln. In einfacher Weise wird die Zugabemenge anhand des pH-Wertes der Waschbäder geregelt.

15 Die Natronlauge kann dabei nur in eines der Waschbäder oder aber auch an mehreren Stellen der Wäsche zudosiert werden. Es zeigt sich, daß die Zugabe von Alkali zu den Waschbädern keinen negativen Einfluß auf die nachfolgenden Prozeßschritte wie Reinigung der Waschbäder und Rückgewinnung des Lösungsmittels hat.

20 Insbesondere erweist es sich als vorteilhaft, die basisch puffernde Substanz im zweiten Drittel der aus den in miteinander in Verbindung stehenden Waschbädern bestehenden Waschstrecke zuzugeben. Damit wird gewährleistet, daß in den letzten Waschbädern, in denen ein alkalischer pH-Wert eine besonders große Rolle spielt, ausreichende Alkalinität vorhanden ist  
25 und andererseits nicht zu viel basisch puffernde Substanz mit den gewaschenen Fasern ausgetragen wird.

Es ist weiters vorteilhaft, wenn das Faservlies nach dem Verlassen eines Waschbades vor dem Eintritt in das folgende Waschbad abgepreßt wird. Damit wird eine Verschleppung von  
30 NMMO-belastetem Waschwasser in die folgende Waschstufe weitgehend vermieden.

Die Temperatur des Waschwassers liegt bevorzugt bei ca. 20°C bis 90°C.

Zur Wäsche des Vlieses kann dieses durch die mit Waschflüssigkeit gefüllten Waschbäder geführt werden. Die Waschbäder können auch dahingehend ausgestaltet sein, daß Waschflüssigkeit auf das Vlies aufgesprüht wird.

- 5 Das Gesamtflottenverhältnis der Waschflüssigkeit zum Faservlies beträgt vorteilhafterweise 1,5:1 bis 40:1.

Die Erfindung wird im folgenden durch die Figur und Ausführungsbeispiele näher beschrieben.

10

Dabei bezeichnet die Figur 1 schematisch ein Verfahren zur Wäsche eines Faservlieses aus frisch ersponnenen geschnittenen Lyocellfasern.

- Das Faservlies (10) wird dabei z.B. auf einem Siebband (nicht dargestellt) durch die  
15 verschiedenen Waschbäder (in der Figur 1 sind es 5 Waschbäder) geführt. In jedem Waschbad wird das Faservlies von oben mit Waschflüssigkeit aus einem unterhalb des Siebbandes befindlichen Behälter (1 bis 5) besprüht. Die Waschflüssigkeit fließt nach unten wieder in den jeweiligen Behälter ab. Frisches Waschwasser 13 wird dem letzten Bad (Behälter 5) zugeführt. Das Waschwasser zirkuliert in den jeweiligen Bädern, wobei die Rate  
20 der Zirkulation innerhalb eines Bades höher sein kann als die Rate der Zufuhr des frischen Waschwassers in das letzte Waschbad. Überschüssiges Waschwasser wird im Gegenstrom zur Transportrichtung des Faservlieses dem jeweils vorgeschalteten Waschbad zugeführt. Das Faservlies wird nach jedem Waschbad mittels Walzenpaaren wie z.B. dem Walzenpaar (11, 12) abgepreßt. Nach dem Verlassen des letzten Waschbades wird das gewaschene Faservlies  
25 weiteren Nachbehandlungsstufen zugeführt bzw. getrocknet. Das Waschwasser des ersten Waschbades wird weiter dem Fällbad bzw. der Reinigung und Rückgewinnung von NMMO zugeführt.

#### Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel):

30

In einem kontinuierlichen Pilotanlagenbetrieb wurde ein Faservlies von frisch ersponnenen Lyocellfasern in fünf Waschbädern unter Verwendung von leicht alkalischem Wasser als

Waschflüssigkeit ohne zusätzliche Maßnahmen gemäß der oben angegebenen allgemeinen Verfahrensweise gewaschen.

Nach jedem Waschbad wurde das Vlies auf einen Wassergehalt von ca. 200 % abgepreßt.

- 5 Nach dem letzten Waschbad wurde das Vlies auf einen Wassergehalt von ca. 100 % abgepreßt und anschließend getrocknet.

Beispiel 2 (erfindungsgemäßes Verfahren):

- 10 Es wurde wie in Beispiel 1 vorgegangen, jedoch wurde im Ablauf des vierten Waschbades 0,1M NaOH so zugegeben, daß im Zulauf des dritten Waschbades ein pH-Wert von ca. 11 resultierte.

- 15 Bei beiden Versuchen wurde das Ausmaß an pro Waschbad ausgewaschenem NMMO bestimmt. Dieses Ausmaß wird durch den Austragsfaktor f definiert, der nach der folgenden Formel ermittelt wird:

$$f = (c_1 - c_2) / c_1,$$

- wobei  $c_1$  die Konzentration an NMMO auf der Faser beim Eintritt in das Waschbad ist und  $c_2$  die Konzentration an NMMO auf der Faser beim Verlassen des Waschbades ist. Ein höherer  
20 Wert für den Austragsfaktor f bedeutet ein vollständigeres Auswaschen des NMMO in dem betreffenden Waschbad.

In der folgenden Tabelle sind einander die jeweils in den Waschbädern gemessenen pH-Werte sowie die Austragsfaktoren gegenübergestellt:

25

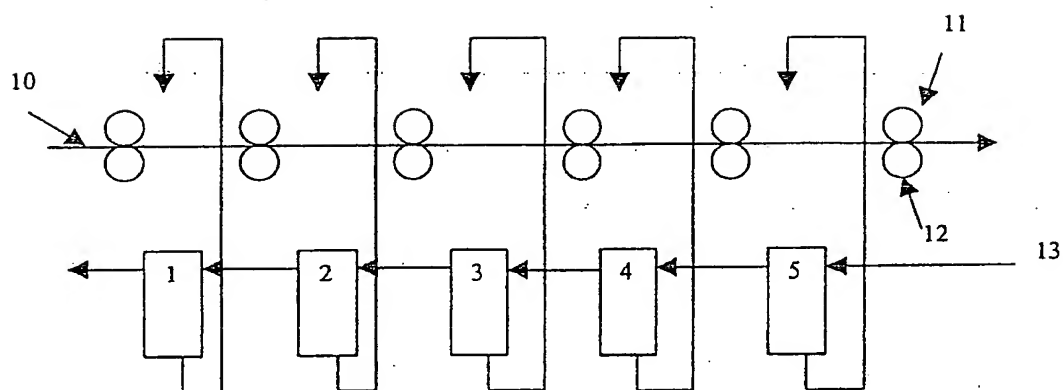
Waschbad	Vergleichsbeispiel		Erfindungsgemäßes Verfahren	
	pH-Wert	Austragsfaktor f	pH-Wert	Austragsfaktor f
1	7,6	0,7	10,4	0,8
2	7,1	0,5	10,8	0,6
3	7,3	0,5	11,1	0,6
4	7,3	0,5	11,3	0,6
5	8,2	0,4	9,7	0,9

Aus dem Vergleich der Werte ergibt sich, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren der NMMO-Gehalt der Fasern innerhalb eines Waschbades in größerem Ausmaß verringert werden kann. Dies gilt insbesondere für die letzten Waschbäder, in welchen eine Entfernung der geringen Restgehalte an NMMO besonders schwierig ist. Mit dem erfindungsgemäßen  
5 Verfahren ist somit ein vollständiges Entfernen des NMMO mit deutlich weniger Waschbädern und somit mit geringeren Kosten möglich.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern aus Lösungen der Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid, wobei die extrudierten Fasern über ein Fällbad geführt und geschnitten werden, und die geschnittenen Fasern in Form eines Vlieses über mehrere Waschbäder geführt und anschließend getrocknet werden, welche Waschbäder miteinander in Verbindung stehen und wobei frische Waschflüssigkeit im letzten Waschbad aufgegeben wird und im Gegenstrom zur Transportrichtung des Faservlieses bis zum ersten Waschbad geführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert jedes der Waschbäder auf höher als 8,5 gehalten wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert jedes der Waschbäder zwischen 9 und 11 gehalten wird.
3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Einstellung des pH-Wertes in den Waschbädern durch die Zugabe von basisch puffernden Substanzen erfolgt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest einem der Waschbäder Natronlauge zugegeben wird.
5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Faservlies nach dem Verlassen eines Waschbades vor dem Eintritt in das folgende Waschbad abgepreßt wird.
6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Waschflüssigkeit 20°C bis 90°C beträgt.

Figur 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PCT/AT 99/00229

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D01F2/00 D01D10/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D01F D01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 45574 A (PARKER DIANNE ;GRAVESON IAN (GB); COURTAULDS FIBRES HOLDINGS LTD () 4 December 1997 (1997-12-04) the whole document ---	1-6
A	WO 98 02602 A (PARKER DIANNE ;GRAVESON IAN (GB); COURTAULDS FIBRES HOLDINGS LTD () 22 January 1998 (1998-01-22) the whole document ---	1-6
A	WO 98 03707 A (PARKER DIANNE ;COURTAULDS FIBRES HOLDINGS LTD (GB)) 29 January 1998 (1998-01-29) the whole document --- -/--	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 January 2000

Date of mailing of the international search report

25/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2.  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat	Application No
PCT/AT 99/00229	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 25462 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG ;FRIGGE KONRAD (DE); FINK HANS PETER (DE)) 17 July 1997 (1997-07-17) the whole document ---	1-6
A	EP 0 218 934 A (WOLFF WALSRÖDE AG) 22 April 1987 (1987-04-22) the whole document ---	1-6
A	WO 96 05340 A (DOW CHEMICAL CO) 22 February 1996 (1996-02-22) the whole document -----	1-6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/AT 99/00229

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9745574	A	04-12-1997	AU 2969697 A	05-01-1998
WO 9802602	A	22-01-1998	AU 3549597 A	09-02-1998
WO 9803707	A	29-01-1998	AU 3627897 A	10-02-1998
			EP 0914503 A	12-05-1999
WO 9725462	A	17-07-1997	DE 19600572 A	10-07-1997
			EP 0876522 A	11-11-1998
EP 0218934	A	22-04-1987	DE 3536537 A	16-04-1987
			FI 864079 A	13-04-1987
			US 4790044 A	13-12-1988
WO 9605340	A	22-02-1996	JP 8060436 A	05-03-1996
			US 5585052 A	17-12-1996
			CA 2195084 A	22-02-1996
			EP 0776387 A	04-06-1997
			EP 0804639 A	05-11-1997
			WO 9605341 A	22-02-1996
			US 5756031 A	26-05-1998
			CA 2195320 A	22-02-1996

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat les Aktenzeichen

PCT/AT 99/00229

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 D01F2/00 D01D10/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D01F D01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 97 45574 A (PARKER DIANNE ;GRAVESON IAN (GB); COURTAULDS FIBRES HOLDINGS LTD ( ) 4. Dezember 1997 (1997-12-04) das ganze Dokument	1-6
A	WO 98 02602 A (PARKER DIANNE ;GRAVESON IAN (GB); COURTAULDS FIBRES HOLDINGS LTD ( ) 22. Januar 1998 (1998-01-22) das ganze Dokument	1-6
A	WO 98 03707 A (PARKER DIANNE ;COURTAULDS FIBRES HOLDINGS LTD (GB)) 29. Januar 1998 (1998-01-29) das ganze Dokument	1-6



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

14. Januar 2000

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

25/01/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Tarrida Torrell, J

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat les Aktenzeichen  
PCT/AT 99/00229

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 97 25462 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG ;FRIGGE KONRAD (DE); FINK HANS PETER (DE)) 17. Juli 1997 (1997-07-17) das ganze Dokument ----	1-6
A	EP 0 218 934 A (WOLFF WALSRÖDE AG) 22. April 1987 (1987-04-22) das ganze Dokument -----	1-6
A	WO 96 05340 A (DOW CHEMICAL CO) 22. Februar 1996 (1996-02-22) das ganze Dokument -----	1-6

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internatic 3 Aktenzeichen

PCT/AT 99/00229

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9745574 A	04-12-1997	AU 2969697 A	05-01-1998
WO 9802602 A	22-01-1998	AU 3549597 A	09-02-1998
WO 9803707 A	29-01-1998	AU 3627897 A	10-02-1998
		EP 0914503 A	12-05-1999
WO 9725462 A	17-07-1997	DE 19600572 A	10-07-1997
		EP 0876522 A	11-11-1998
EP 0218934 A	22-04-1987	DE 3536537 A	16-04-1987
		FI 864079 A	13-04-1987
		US 4790044 A	13-12-1988
WO 9605340 A	22-02-1996	JP 8060436 A	05-03-1996
		US 5585052 A	17-12-1996
		CA 2195084 A	22-02-1996
		EP 0776387 A	04-06-1997
		EP 0804639 A	05-11-1997
		WO 9605341 A	22-02-1996
		US 5756031 A	26-05-1998
		CA 2195320 A	22-02-1996